

#3

(Translation)

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(11) Publication No. JP-A-62-261190

(43) Publication date: November 13, 1987

(51) Int. Cl.⁴: H 05 K 1/03
 B 32 B 15/08
 H 05 K 3/28

(54) Title of the Invention: Printed Circuit Board

(21) Tokugan Sho-61-103746

(22) Application date: May 8, 1986

(72) Inventor: Kunio NISHIMURA
 Kaoru HIRAKAWA

(71) Applicant: Teijin Limited.

(74) Attorney: Sumihiro MAEDA

[SPECIFICATION]

From page 412, first column, 1st line to second column, 19th line.

[Constitution of the Invention]

A printed circuit board of the present invention comprises a substrate or a cover lay made of paper or a sheet of resin, and the paper or the resin sheet comprises short fibers of polyparaphenylene terephthalamide and meta-based aromatic polyamide pulp, and the temperature linear expansion coefficient (α_T) is $-20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \leq \alpha_T \leq 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$.

The short fibers of polyparaphenylene terephthalamide are fibers comprising the following repeating unit (I), and/or short fibers obtained by fibrillating the fibers.



wherein Ar₁ and Ar₂ in the above formula are $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}$. Parts of hydrogen atoms that are directly bonded to the aromatic ring may be substituted with halogen atoms, methyl groups, methoxy groups or the like.

The fibers are fire-resistant with a high L.O.I value, well adhered to resins and excellent in the heat resistance.

In addition to that, the equilibrium moisture regain, annealing contraction coefficient and annealing residual shrinkage are low. It should be noted that the temperature linear expansion coefficient takes negative values. These properties are unique for aromatic polyamide fibers. The differences in heat resistance and moisture resistant dimensional stability are remarkable when compared with polymetaphenylene isophthalamide fibers.

Single yarn fineness of polyparaphenylene terephthalamide short fibers is 0.1 to 10de, preferably 0.3 to 5de. When it is less than 0.1de, many problems will arise in paper making (e.g., breaking or nap of yarns). When it exceeds 10de, mechanical properties are lowered and the fibers cannot be useful.

The polyparaphenylene terephthalamide short fibers are preferably cut to be 1-60mm, more preferably, 3-40mm. When the fibers are too short, the mechanical properties of the obtained paper deteriorate. When the fibers are too long, the formation of the paper is not good, and the mechanical properties will deteriorate.

From page 415, third column, 16th line to fourth column, 12th line.

[Effect of the Invention]

A printed circuit board of the present invention comprises paper having low equilibrium moisture regain, and thus, the annealing contraction coefficient, annealing residual shrinkage and the temperature linear expansion coefficient are extremely low. Therefore, heat resistance in soldering a copper-clad substrate impregnated with resin is excellent. Moreover, the temperature linear expansion coefficient of the resin-impregnated paper can be made substantially same of a semiconductor component for mounting, so no cracks will occur at the soldered joint after heat cycles caused by surface-mounting of the semiconductor component when the substrate is used for a printed circuit board. The superior heat resistant dimensional stability prevents the high-density circuit from changing in the dimension caused by the expansion and contraction, and no circuit defectives will arise. Furthermore, the low moisture linear expansion coefficient decreases curing at high

humidities, and the improved moisture resistant dimensional stability prevents dimensional changes of the high-density circuit even under a highly humid atmosphere, and no circuit defectives will arise.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-261190

⑪ Int.Cl.⁴H 05 K 1/03
B 32 B 15/08
H 05 K 3/28

識別記号

庁内整理番号

G-6736-5F
2121-4F
F-6736-5F

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 プリント配線板

⑮ 特 願 昭61-103746

⑯ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑰ 発 明 者 西 村 邦 夫 茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社繊維加工研究所内

⑱ 発 明 者 平 川 董 茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社繊維加工研究所内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明の名称

プリント配線板

2. 特許請求の範囲

ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維とメタ系全芳香族ポリアミドバルブとを含み温度膨張係数(αT)が $-20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha T \leq 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である紙状物及び樹脂から成るシートを基材またはカバーレイに使用したことを特徴とするプリント配線板。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、耐熱寸法安定性、ハンダ耐熱性、耐湿寸法安定性に優れ、かつ軽量で厚みが薄く安価なプリント配線板(フレキシブルプリント配線板を含む)に関する。

<従来技術>

近年カメラ、電卓、時計、コンピュータなどの電気電子製品の小型化、軽量化、高性能化の

傾向が著しい。これら電気電子製品の小型化、軽量化および高性能化は主に半導体素子の進歩に食うておりトランジスタ、IC、LSI、更に超LSIへと益々高集積化されてきている。

これら半導体の高集積化に伴い、プリント配線板は導体幅と導体間隙の狭小化、あるいは多層化、表面実装化、フレキシブル化することにより、高密度化が急速に進んでいる。更に片面板から両面板へ、更にスルーホール両面板から多層板へ、またフレキシブルプリント配線板へと発展している。これら配線板の絶縁基材としては、紙/フェノール樹脂系のPP材、紙/エポキシ樹脂系のPE材、ガラス布/エポキシ樹脂系のGE材などの絶縁材料が開発されている。これらの材料のうちPP材、PE材は価格が安く加工性が優れていて大量生産に肉いていることから、カラーテレビ、ラジオといった家庭用電子機器のプリント配線板に使用されている。しかしPE材は耐熱性、耐熱寸法安定性、耐湿寸法安定性が不十分である。またGE材は機械

的強さ、電気的特性、耐熱性、耐水性、耐湿性に優れているため、高度の信頼性が要求されるIC、LSIなどの基板としてコンピュータ、電子交換機、各種の計測機等の電子機器用のプリント配線板に使われている。

しかし、LSIの目覚ましい進歩に対しGE材では充分に対応しきれないのが現状であり、GE材には下記の問題点がある。

(1)高温時の機械的特性が劣る、(2)高温時の長時間使用による機械的特性、電気特性の劣化が大きい、(3)高温時の寸法変化が大きい。従つてGE材では原面寸法の再現性が乏しく高精度回路の製造がむずかしく、高密度回路用プリント配線板に対しては限界がある。更に温度膨張係数が大きいことから半導体部品を実装することが困難である、またガラス布自体の生産性が悪い。特に薄物、低目付のガラス布を作ろうとすると製紙性が低下し一層生産性が低下するので低目付品とするには限界がある。また積物はたて方向、よこ方向の強度、寸法安定性が良好

されている。ポリエステルフィルムは安価で可撓性に優れているが燃え易くハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性に乏しい。ポリイミドフィルムは可撓性およびハンダ耐熱性はかなり優れているが、吸湿性が大きく耐熱寸法安定性や耐湿寸法安定性が悪く、また極めて高価である。一方、ハンダ耐熱性に優れた耐湿寸法安定性が良好でかつ安価なガラス繊維布に可撓性樹脂を含浸させた材料がフレキシブルプリント配線板の絶縁基材に使用されつつある。これはポリエステルフィルムとポリイミドフィルムとの中間的性能を有するものであるが、ガラス繊維自身の有する剛直性が残存する結果、可撓性、耐折性に劣りまた重量が大きく厚いという欠点がある。更に可撓性樹脂が大きな加熱収縮率、加熱残留収縮率、温度膨張係数を有するためガラス繊維布がこの影響を受け耐熱寸法安定性が良好ではない。また、全芳香族ポリアミド紙(登録商標 Nomex : デュボン社製)が一部使用されるようになってきたが、Nomex紙は可撓性が良好でポ

であるが斜め方向は劣るという繊維組織上の基布自体の欠点がある。

更に、重く厚いため多層化すると体積が大きくなり重くなるという欠点がある。また可撓性がないためにフレキシブルプリント配線板用材料としても不適当である。

一方、セラミック材料、金属材料などもハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性、耐湿寸法安定性などは優れているが、多層化すると極めて重くなるという欠点がある。またセラミック材料は可撓性に乏しく、フレキシブルプリント配線板には不適当である。金属材料では温度膨張係数が大きいため半導体部品を実装して、高密度回路用プリント配線板とするには不適当である。

一方、フレキシブルプリント配線板の絶縁基材としては、主にポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム(登録商標カプトン:デュボン社製)、ガラス繊維などの布用可撓性樹脂を含浸させた材料あるいは全芳香族ポリアミド紙(登録商標 Nomex : デュボン社製)などが使用

ポリイミドフィルムに比べて安価ではあるもののハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性が不良で、更に吸湿性が大きく耐湿寸法安定性に乏しい。ハンダ耐熱性は吸湿性(平衡水分率)、耐熱寸法安定性と密接な因果関係がある。即ち、ハンダ耐熱試験において導体と基材との間にふくれ、剥れが生じたりカーンが生じるという現象は平衡水分率及び耐熱寸法安定性(加熱収縮率、加熱残留収縮率、温度膨張係数)により説明することができる。ハンダ耐熱試験において260℃を超えるハンダ浴上で紙層の温度が急激に上昇したとき水分が急激に蒸発して紙層間を通過し外気中へ飛散していくが、平衡水分率が高い場合はこの水蒸気量が多い。その結果高圧の多量の水蒸気が紙層間で妨げられ、ふくれや剥れを発生させる。また温度膨張係数や加熱収縮率が大きい場合はハンダ浴上で大きなカーンを生じ、更に残留加熱収縮率が大きい場合はハンダ耐熱試験後室温に冷却した後もカーンが残留する。Nomex紙を用いる場合はこれらふくれ、

割れやカールをなくすため予め十分乾燥したり熱処理して歪を除去後、再吸湿する前にハンダ加工を施している。しかし工程が煩雑となるばかりでなく、乾燥しても非常に再吸湿しやすいためにふくれ、割れやカールを完全に防止することは困難である。

これらの基材の欠点を補うべくこれまで種々の材料が検討されている。例えば特公昭52-27189号公報には芳香族ポリアミド繊維とポリエステル繊維とから成る不織布に樹脂を含浸したシートを基材に用いることが開示されている。

該シートは芳香族ポリアミド繊維とポリエステル繊維とを最適配合条件下で混合使用したときNomex紙に比べて30～160℃における温度膨張係数が小さくなり、また吸湿性も低くなるので、ハンダ工程におけるふくれ、割れ、カールが生じないことが述べられている。しかし該シートはポリエステル繊維を含有しているため、熱硬化性樹脂で被覆されていてもハンダ

工程においてポリエステル繊維が実質的に軟化、融解するのでハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性が不十分である。

更に、特公昭56-1792号公報には芳香族ポリアミド繊維、アクリル繊維、延伸ポリエステル繊維から成る不織布に樹脂を含浸したシートを絶縁基材に用いることが開示されている。しかし該シートも特公昭52-27189号公報のシートと同様ポリエステル繊維を含有するものであり、熱硬化性樹脂で被覆されているが、ハンダ工程においてポリエステル繊維が実質的に軟化、融解するのでハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性が劣る。

更に特開昭60-126400号公報にも芳香族ポリアミド繊維と^{ポリエステル繊維と}を混合したスラリーを湿式抄紙したのち、熱圧処理した紙状物が開示されており、フレキシブルプリント配線板に応用できることが記載されているが、前述のようにポリエステル繊維を含むために十分なるハンダ耐熱性、耐熱寸法安定性を実現することは困難

である。

また特開昭60-230312号公報には、アミド繊維を主成分とする不織布あるいは紙にシアリルフタレート系樹脂を主成分とする樹脂を含浸させたシートを絶縁基材とするフレキシブルプリント配線板が開示されている。

更に特開昭60-260626号公報には、坪量、見かけ密度、機械方向の引張強さ／横方向の引張強さの比を特定化したアラミド系不織布に樹脂を含浸したシートが開示されている。

また特公昭60-52937号公報には、芳香族ポリアミド繊維布にエポキシ樹脂および／またはポリイミド樹脂を塗布または含浸し乾燥したシートを基材とする銅箔積層板が開示されている。

しかし現在までのところ、ハンダ耐熱性に優れた温度膨張係数が半導体部品と同程度に小さく表面実装が十分可能で、更に耐湿寸法安定性が良好で軽量でかつ安価なプリント配線板用基材は知られていない。

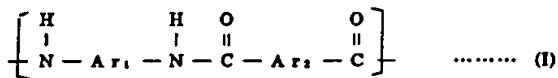
<発明の目的>


本発明はフィルムや紙やあるいは繊維布、不織布に樹脂を含浸した基材の従来からの欠点を克服したものである。即ちハンダ耐熱性に優れ、また温度膨張係数が半導体部品と同程度に小さいので、プリント配線板としての使用時にいて半導体部品の表面実装に伴つて起こるヒートサイクルに対しハンダ接合部にクラックを生じることがない。更に高密度回路が膨張収縮により寸法変化を生じ回路不良となることのない、耐熱寸法安定性に優れた紙状物を提供せんとするものである。更に温度膨張係数が小さいために高温時のカールが少なく、また膨張、収縮により高密度回路に寸法変化を生じて回路不良となることのない、耐熱寸法安定性に優れたものであり、軽量で厚みが薄く多層化しても体積が小さく軽いという特徴を有し、単層で使用しても可撓性に優れているのでフレキシブルプリント配線板の基材またはカバーレイとしても使用できる紙状物を提供せんとするものである。

＜発明の構成＞

本発明のプリント配線板はポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを含み、温度線膨張係数(αT)が $-20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha T \leq 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である紙状物及び樹脂から成るシートを基材またはカバーレイに使用したことを特徴とする。

ここでいうポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維とは下記反復単位(I)



但し式中 Ar_1, Ar_2 はである。
芳香族環に直接結合している水素原子の一部はハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等で置換されていてもよい。

から成る繊維および／または該繊維を糸状に砕いてフィブリル化した短繊維である。

この繊維は難燃性であつてL.O.I値が大で、かつ樹脂との接着性が良好であり、また耐熱性に優れている。

更に平衡水分率、加熱収縮率、加熱残留収縮率が小さい。更に特筆すべきことは温度線膨張係数が負の値をとるということである。これらは全芳香族ポリアミド繊維の中で極めて特異なことであり、特にポリメタフエニレンイソフタルアミド繊維と比較すると耐熱及び耐湿寸法安定性における差異は顕著である。

ポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維の単糸繊維は0.1～1.0 de、好ましくは0.3～5 deである。0.1 de未満では製紙技術上困難な点が多い(断糸、毛羽の発生等)。一方、1.0 deを超えると機械的物性が低下し実用的でなくなる。

更に、ポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維のカット長は1～60 mmが好ましく、更には3～40 mmが好ましい。カット長が過小の場合、得られる紙状物の機械的物性が低下し、またカット長が過大のときも紙状物の地合が不良で、機械的物性がやはり低下する。

更にポリパラフエニレンテレフタルアミド短

繊維は機械的剪断力により容易にフィブリル化する。フィブリル化することにより製糸困難な繊維の短繊維まで得ることができる。フィブリル化した短繊維を用いると紙状物の地合が向上し、優れた品位とすることができる。

本発明においてポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維に対するバインダーの素材としては下記反復単位(II)



但し、式中 Ar_3 及び Ar_4 は2個の芳香族残基であり、 Ar_3 及び Ar_4 の合計の50モル%以上がメタフエニレン基である。なお芳香族残基に直接結合している水素原子の一部はハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等で置換されていてもよい。

で構成されるメタ系全芳香族ポリアミドを用いる。

具体的には、ポリ(メタフエニレンイソフタルアミド)やポリ(メタフエニレンイソフタル

アミド)共重合体などである。メタ系全芳香族ポリアミドの固有粘度(η_{inh})は0.7以上のものが好ましい。なお、固有粘度(η_{inh})は0.5 g/100 mlのN-メチルピロリドン溶液を用いて30℃で測定した値である。

メタ系全芳香族ポリアミド溶液よりパルプを製造するには、例えば特公昭35-11851号公報に記載された方法を用いる。すなわち該重合体溶液を構成する溶媒と相溶性があつて該重合体と非相溶性の溶媒中に高速で攪拌しながら重合体溶液を導入して剪断力を与えながら重合体を析出させる。この際に特公昭36-40479号公報や特開昭52-15621号公報に記載された製造装置を用いることができる。またパルプを析出せしめるのに用いる非溶媒としては、水、アルコール、グリコール、グリセリンなどの他、塩化カルシウム水溶液、重合体溶媒の水溶液などを用いることができる。

例えばポリメタフエニレンイソフタルアミドの場合、溶媒としてジメチルホルムアミド、

ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどを用いるが、この場合はこれらの水溶液を非溶媒として用いるのが好ましい。

なお耐熱性を低下せしめないためにパルプに無機塩類（例えば塩化リチウム、塩化カルシウム等）ができるだけ残存しないようにするのが好ましい。

パルプの製造に用いる装置としては、例えばホモミキサー、ワーキングミキサーなどを用いる。またこの攪拌は回転混合式に限らず、例えばT字形ラインミキサーや回転式ラインミキサーなどを用^{いて}よい。更には特公昭36-40479号公報あるいは特開昭52-15621号公報などに示される設備を用いることも好ましい。これらの装置を用いた場合、一般にパルプの比表面積が大となり、この結果として紙状物の引張強度、引裂強度、破断伸度等の機械的物性が向上する。ここでいう比表面積とは単位質量あたりのパルプの表面積である。

得られるパルプはそのままでも十分に使用に

適するが、必要に応じて再加工する。例えば一般の製紙の際に抄紙に先立ち実施される叩解等の処理をパルプに施す。このような処理を行うことにより一般にパルプの比表面積が大となりその結果、紙状物の機械的物性が向上する。

短繊維とパルプからなる紙状物は、従来公知の方法により得ることができる。

即ち、カード、エアレイ（ランドウエバーなど）などの方式による乾式法、抄紙機を用いる湿式法などであるが、均一で良好なる地合の紙状物を得るには湿式法が好ましい。

湿式法においては、予めパルプを希薄スラリーとして分散又は／及び叩解しこれに短繊維を分散させるか両者を同時に分散、離解せしめるか、または更に叩解する等必要な前処理を施して抄紙することが好ましい。抄紙には従来の抄紙機が用いられる。手抄きでも十分抄紙できるが工業的には長網抄紙機、短網抄紙機、更に円網抄紙機やロトフォーマーなどで抄紙できる。

スラリー中のパルプが少ないと得られる紙状

物の機械的物性が低下する。一方パルプが多すぎても得られる紙状物の機械的物性が低下する。一般にポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維は5~9重量%、好ましくは20~80重量%、パルプが95~5重量%、好ましくは80~20重量%の範囲が良好である。

紙状物は必要に応じて熱圧処理を行なう。例えばカレンダー加工処理を施す場合、カレンダーロールの表面温度は250℃以上、圧力は50Kg/cm以上が好ましい。

紙状物を形成せしめる際ポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維に対するバインダーとして前記反復単位(Ⅱ)で構成されるパルプの他に必要に応じて熱可塑性耐熱性ポリマーの繊維状結合材（ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、6,6-ナイロンなどのポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイドなど）を融合することができる。また湿式法では水分散性のバインダーや粉末状のバインダー等も使用できる。

一方、ポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプ以外の他の短繊維、例えばガラス短繊維、セラミックス短繊維、炭素繊維、全芳香族ポリエステル短繊維、ポリエーテルエーテルケトン短繊維などの繊維を発明の目的を損わない範囲で含めることができる。

本発明におけるポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを含む紙状物^の坪量は10~300g/m²、好ましくは15~250g/m²である。坪量が10g/m²未満の場合、地合が悪化し得られる紙状物の均一性が不良となる。一方、坪量が300g/m²を超えると製紙性が困難となる。

本発明におけるプリント配線板は温度線膨張係数(αT)が $-20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha T \leq 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である紙状物を用いることを特徴とする。ここでいう温度線膨張係数(αT)とは、熱機械分析装置(TMA)を用いサンプル長15mm、初荷重20gの条件で100~200℃の温度域

を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定したときの値である。 αT が $-20 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 未満であると実装用の半導体部品の αT ($0 \sim 10 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$) に比べて小さすぎるため、樹脂と複合した後の αT を $0 \sim 10 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ とすることが困難となる。一方 αT が $20 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ を越えると同様に実装用の半導体部品の αT に比べて大きすぎるため樹脂と複合した場合、 αT を $0 \sim 10 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ とすることが困難となる。即ち本発明はポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを含む紙状物の場合に、 $-20 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha T \leq 20 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ とすることができることを見出し該紙状物を用いれば樹脂との複合において実装用の半導体部品の αT ($0 \sim 10 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$) と同程度の αT にすることができることを見出したものである。³本発明は αT が $-10.3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であるポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維と αT が 31.3×10^{-4} であるメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを選択的に用いると各々の有する αT が互い

に相殺されることにより得られる紙状物の αT は極めて 0 に近い正の値あるいは負の値となることを見出したものである。これに対し αT が $-0.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であるポリメタフエニレンイソフタルアミド短繊維と αT が $31.3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であるメタ系全芳香族ポリアミドパルプとの組合せでは、得られる紙状物の αT は 0 に近い値とはならない。即ちポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維は紙状物中においてバインダー成分であるメタ系全芳香族ポリアミドパルプの膨張を十分に抑制しうる能力を有しており、これは αT がポリメタフエニレンイソフタルアミド短繊維に比べて特に大きい負の値を有すること、更にベンゼン環とアミド結合とがパラ位で連なる剛直分子鎖であることなどポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維の固有の繊維性能に依るものである。

かくしてポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを含む紙状物は $-20 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C} \leq \alpha T \leq 20 \times 10^{-4}$

$/^{\circ}\text{C}$ の αT 値を有し樹脂と複合した場合、樹脂の膨張を十分に抑制しうる能力を有し、得られるシートは実装用の半導体部品の αT ($0 \sim 10 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$) と同程度のものとする事が可能である。なお紙状物の αT が負の値である場合は樹脂との相殺効果がより大きくなるため良好である。

更に本発明におけるポリパラフエニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプ^とよりなる紙状物は加熱収縮率、加熱残留収縮率、更には平衡水分率、湿度線膨張係数が従来の全芳香族ポリアミド紙に比べ著しく小さいという特徴を有する。

該紙状物に樹脂を含浸または塗工させて電気絶縁層と成し、プリント配線板の基材またはカバレイとする。このとき紙状物と樹脂との接着性を高めるために種々の表面処理を施してもよい。又、用いる樹脂は電気的性質、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性、耐熱性、接着性の優れたものを選択する。

好ましい樹脂としては多官能エポキシ化合物、イミド化合物、多官能イソシアネート化合物、フェノール/ホルマリン縮合物、~~ホルマリン~~ゾルシン/ホルマリン縮合物、メラミン/ホルマリン縮合物、キシレン/ホルマリン縮合物、アルキルベンゼン/ホルマリン縮合物、不飽和ポリエステル、多官能アリル化合物（ジアリルフタレート、トリアリル（イソ）シアヌレートなど）、多官能（メタ）アクリル系化合物（エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートを含む）、~~エポキシ化合物~~アミドイミド化合物等をあげることができる。好ましくは多官能エポキシ化合物、イミド化合物、多官能イソシアネート化合物、フェノール/ホルマリン縮合物、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート系樹脂である。

一方、接着性を向上させ必要に応じて可撓性を向上させる場合は、ポリオレフィン系（ポリイソブチレンなど）、ポリビニル系（ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタ

ール、ポリビニルブタールなど)、ゴム系(ポリイソブチレン、ポリブタジエン、クロロスルホン化ポリエチレン、ポリエピクロロヒドリン、ポリクロロブレンなど)、シリコン系、弗素系など。あるいはこれらの共重合体を前記樹脂に混合しあるいは反応させることが望ましい。

一方、本発明のシートを形成する樹脂は熱硬化性樹脂に限らず、テフロン、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリフエニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなどの熱可塑性樹脂であつてもよい。

これらの樹脂は紙状物に含浸あるいは塗工され基材あるいはカバーレイの一部を構成するため特に温度線膨張係数(αT)のあまり大きくないもの、好ましくは $\alpha T \leq 200 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $\alpha T \leq 100 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ である樹脂が好ましい。

紙状物に該樹脂を付与するには通常の場合、塗工法を用いることができるが、あらかじめ例

化する前に導体層あるいは既に回路形成されたプリント配線板と積層して加熱、加圧し硬化させることもできる。

また硬化後、物理蒸着または化学蒸着により前記シートに導体層を形成せしめることもできるし、またメッキレジストを部分的に積層し化学メッキにより導体層を形成せしめプリント配線板とすることもできる。更にこのようにして形成された導体層の上に前記紙状物を樹脂を介して積層しカバーレイ付きのプリント配線板とすることもできる。

即ち本発明において紙状物及び樹脂から成るシートはプリント配線板の基材のみに用いてもよく、カバーレイに用いてもよく基材及びカバーレイに用いてもよい。

＜発明の効果＞

本発明のプリント配線板は、用いる紙状物自体の平衡水分率が小さく加熱収縮率、加熱残留収縮率、温度線膨張係数が極めて小さいので樹脂を含浸させた銅箔用基板のハンダ耐熱性が優

えば上記樹脂のフィルムを紙状物と導体(例えば銅箔)などとの間に挟んで熱圧成型することにより基材またはカバーレイまたはプリント基板を製造することができる。あるいは上記樹脂の粉末を紙状物~~半~~位の上に散布し、あるいは紙状物と導体~~半~~との間に散布し熱圧成型することにより基材またはカバーレイまたはプリント基板を製造することもできる。紙状物とフィルムあるいは粉末を積層すれば高目付の積層基材やプリント基板を得ることができる。

なお樹脂中に本発明の目的を損わない範囲内で滑剤、接着促進剤、難燃剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤等)、離型剤、メッキ活性剤、その他無機または有機の充填剤(タルク、酸化チタン、弗素系ポリマー微粒子、顔料、染料、炭化カルシウムなど)を添加してもよい。

得られたシートは硬化後接着剤を用いて導体層あるいは既に回路形成されたプリント配線板と張り合すが接着剤を用いずとも樹脂が完全硬

れている。更に樹脂含浸紙の温度線膨張係数を実装用の半導体部品と同程度のものとすることができるので、プリント配線板として使用する際に半導体部品の表面実装に伴つて起こるヒートサイクルに対しハンダ接合部のクラックを生ずることがない。また耐熱寸法安定性が高いので高密度回路が膨張収縮により寸法変化を生じ回路不良となることがない。更には湿度線膨張係数が小さいために高湿時のカールが少なく、また耐湿寸法安定性が高いので高湿度閉気下においても高密度回路が寸法変化を生じ回路不良となることがない。

＜実施例＞

以下実施例により本発明を更に詳しく説明する。実施例中で用いた測定法は下記の通りである。

第1表における積層の測定法

(1) 引張強度

JIS L-1017に準拠しインストロン定速伸長型万能引張試験機でサンプルのつか

み間隔 25 mm, 引張速度 10 mm/min の条件でインストロン 4C エアテックを用いて測定した。

(2) 初期弾性率

JIS L-1017 に準拠した強度測定において強度-伸び曲線における伸び 1~2 % 間の強度差より次式に従って算出した。

初期弾性率 (E/d_0) = { 1~2 % 間の強度差 (F/d_0) } $\times 100$

(3) 密度

四塩化炭素及び n-ヘプタン混合液中の試料の浮沈により測定した。

(4) 結晶化度, 配向度, 結晶サイズ

X 線散乱強度より求めた。装置は理学電機製 RU-3H を使用した。

(5) 平衡水分率

5 g のサンプル繊維をシクロヘキサン中 50℃ で 20 分間洗浄し、付着オイル等を除いた。次に JIS L-1013 に準拠し 50℃ で 1 時間予備乾燥後、硫酸で調整した 20℃, 65

ちに 200℃ まで 10℃/分 で昇温した。この 2 度目の昇温時の 100~200℃ において昇温前後のサンプル長を測定し、繊維軸方向の線膨張係数を算出した。

第 2 表における紙状物の測定法

(1) 厚み

JIS P-8118 に準拠しビーコック型厚み計で測定した。

(2) 平衡水分率

第 1 表の繊維の平衡水分率と同様 JIS L-1013 に準拠し 20℃, 65% RH における平衡水分率 (%) を算出した。但し、この場合はシクロヘキサンによるサンプルの洗浄は行なわなかった。

(3) 湿度線膨張係数

たて 20 mm よこ 20 mm の正方形のサンプルを用い、130℃, 2 時間の予備乾燥を行った。次に 20℃, 10% RH のデシケータ中で 1 週間調整した。1 週間後の該サンプルのたて、よこの長さを読取顕微鏡を用いて縦

% RH のデシケータ中に 72 時間放置したのち重量を測定した。次に 105℃ で 2 時間乾燥後の重量を測定して平衡水分率 (%) を算出した。

(6) 加熱収縮率

熱機械分析装置 (TMA: 理学電機製) 25℃, 40% RH においてサンプル長 15 mm のフィラメント束の両端を瞬間接着剤で装置に固定し、荷重 20 g, 昇温速度 10℃/分 で 350℃ まで昇温し、昇温前のサンプル長 (15 mm) および 350℃ におけるサンプル長から収縮率を算出した。

(7) 加熱残留収縮率

(6) の測定法において 350℃ に達したのち、直ちに降温速度 10℃/分 で 25℃ まで降温し、降温後のサンプル長を測定し昇温前のサンプル長 (15 mm) に対する残留収縮率を算出した。

(8) 湿度線膨張係数

(6) の測定法において 200℃ まで昇温し直

みとつた。

次に 20℃, 10% RH のデシケータ中に該サンプルを入れ 1 週間調整した。調整完了後サンプルのたて、よこの長さを読取顕微鏡を用いて読みとり、90% RH 差における湿度線膨張係数を算出した。

(4) 加熱収縮率

25℃, 40% RH においてサンプル長 15 mm, サンプル幅 4.5 mm の紙状物を荷重 20 g 昇温速度 10℃/分 で第 1 表における繊維の測定法と同様の方法で算出した。

(5) 加熱残留収縮率

(4) の条件で第 1 表における繊維の測定法と同様の方法で算出した。

(6) 湿度線膨張係数

(4) の条件で第 1 表における繊維の測定法と同様の方法で算出した。

上記の (3) (4) (5) (6) の各値はたて、よこの平均値を算出した。

第 3 表における銅張板の測定法

(1) 厚み

第2表における紙状物と同様の方法で測定した。

(2) 高温時のカール度

たて10cmよこ10cmの銅張板サンプルを20℃、90%RHのデシケータ中で3日間保持し、この際カールして最も接近し合った両辺の平均距離でカール度を示した。

(3) ハンダ耐熱性

JISC6481(印刷回路用銅張積層板試験法)に準拠した。サンプルはたて5cmよこ5cmの正方形とした。ハンダ浴温度は260℃、280℃、300℃、時間は60秒とした。各温度で60秒後取出し室温まで冷却後銅箔面及びシート面のふくれ、剥れを調べた。一方300℃60秒後のハンダ浴上、及びハンダ浴から取出し室温まで冷却したサンプルのカール度を(2)と同様の方法で測定した。

(4) 温度線膨張係数

銅張板の一部を塩化第2鉄でエンタングし

棒装置に上記重合体溶液1部、非溶媒30部の割合で供給しながら撹拌し、メタ系全芳香族ポリアミドパルプを得た。

次に全芳香族ポリアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとを重量比で50/50の割合で混合してスラリーを作成しタッビー式角型抄紙機で抄紙後表面温度130℃のロータリードライヤーにて接触乾燥した。

その後、金属ロール表面温度290℃、線圧200Kg/cm、速度5m/分の金属-金属カレンダーで熱圧処理し、坪量約64g/m²の紙状物を得た。(実施例1、比較例1)。

比較のためNomex紙(Nomex 410, 3milデュボン社製)、カプトンフィルム(Kapton 100H, 1milデュボン社製)についての評価結果(比較例2, 3)を共に第2表に示すが、ポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプよりなる紙状物は平衡水分率、温度線膨張係数、加熱収縮率、加熱残留収縮率が極めて小さく温度線膨張係数

銅を取り除いたサンプルについて第2表における紙状物の測定法と同様の方法で測定し、たて、よこの平均値を算出した。

実施例1、比較例1~3

全芳香族ポリアミド短繊維として下記のもの(第1表)を使用した。

ポリパラフェニレンテレフタルアミド

KEVLAR-29[®] 単糸線度1.5de 繊維長5mm(デュボン社製)

ポリメタフェニレンイソフタルアミド

コーネックス[®] 単糸線度1.5de 繊維長5mm(帯人製)

メタ系全芳香族ポリアミドパルプは下記の方法で製造した。

コーネックス[®]をN-メチルピロリドンに溶解し12%溶液を作成した。一方、N-メチルピロリドンの30%水溶液を作り非溶媒とした。

特開昭52-15621号公報に示される回転数10000RPM、ローター径150mmの撹

が負であつた。

実施例2~3

第2表で得られたポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとよりなる紙状物を用い銅張加工を行なつた。

紙状物をエビコート1001(エポキシ当量450~500, 油化シエルエポキシ製)、エビコート154(エポキシ当量176~181, 油化シエルエポキシ製)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(Roussel Uclaf製)、3フッ化ホウ素錯化合物(油化シエルエポキシ製)を主体とする硬化剤から成る2種の40%メチルエチルケトン溶液に浸漬したのちマングルで余分の樹脂を除去した。次に90℃、1分間及び120℃、3分間の熱風乾燥を行つた。次に電解銅箔(厚さ35μm, 目付300g/m² 日本電解製)を積層し130℃、80Kg/cm² 5分間のプレス硬化を行なつたのち、更に150

℃、2時間の熱風硬化を行つた。

また含浸処理に用いた2種の樹脂のフィルムを作成し、樹脂自身の温度線膨張係数を測定したところ $\alpha T = 70.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ （実施例2）、 $\alpha T = 58.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ （実施例3）であつた。実施例2および実施例3はいずれもハンダ耐熱性に優れ、また高湿下でカールが発生せず、温度線膨張係数が極めて0に近い値を有し、耐熱寸法安定性が大である。

比較例4～6

ポリメタフェニレンイソフタルアミド短繊維とメタ系全芳香族ポリアミドパルプとよりなる紙状物（比較例4）、Nomex紙（Nomex 410、3 mil）（比較例5）、カプトンフィルム（Kapton 100H、1 mil）（比較例6）を用い実施例2と同様の方法で銅張加工を実施した。得られた銅張板の評価結果を第3表に示す。いずれもハンダ耐熱性、高湿時のカール、温度線膨張係数が劣つていた。

物 性		全芳香族ポリアミド短繊維	
		ポリパラフェニレン テレフタルアミド	ポリメタフェニレン イソフタルアミド
繊維の種類	線 度 (de)	1.5	1.5
	引 張 強 度 (g/de)	2.2	5.5
	初期弾性率 (g/de)	490	82
	密 度 (g/cm)	1.44	1.38
	結 晶 化 度 (%)	66	37
	配 向 度 (%)	91	92
	結 晶 サ イ ズ (\AA°)	46	37
耐湿特性	平衡水分率 (%)	4.0	5.2
耐熱特性	加熱収縮率 (%)	0.5	9.3
	加熱残留収縮率 (%)	0.2	9.2
	温度線膨張係数 ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	-10.3	-0.1

第 2 表

物 性 紙 フィルム の種類 例					耐 湿 特 性		耐 熱 特 性		
		坪 量	厚 み	嵩密度	平 衡 水分率	温 度 線 膨 張 係 数	加 熱 収 縮 率	加 熱 残 留 収 縮 率	温 度 線 膨 張 係 数
		g/m ²	mm	g/cm ³	%	$\times 10^{-6} / \% \text{RH}$	%	%	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
実施例 1	PPTA短繊維 PMIAパルプの紙	63.9	1.05	0.61	3.3	8.5	0.18	0.14	-2.2
比較例 1	PMIA短繊維 PMIAパルプの紙	63.2	9.3	0.68	5.1	124.9	2.75	3.28	22.3
比較例 2	Nomex紙 (Nomex 410 3 mil)	62.5	8.8	0.71	5.0	171.8	1.81	2.40	21.5
比較例 3	カプトンフィルム (Kapton 100H 1 mil)	38.1	3.7	1.04	2.0	20.8	-0.86	0.26	29.8

PPTA : ポリパラフェニレンテレフタルアミド
PMIA : ポリメタフェニレンイソフタルアミド

第 3 表

物 性 紙 フィルム の種類 例		耐 湿 ・ 耐 熱 特 性								耐熱特性
		坪 量 g/m ²	厚 み mm	高湿時の カール度(%)	ヘ ン ダ 耐 熱 性					温 度 線
					ふくれ・割れ			カール度(%)		膨張係数
					260℃	280℃	300℃	溶 上	冷却後	×10 ⁻⁴ /℃
実施例 2	PPTA短繊維 PMIAパルプの紙	395	152	10.0	なし	なし	なし	4.8	4.9	1.0
実施例 3	PPTA短繊維 PMIAパルプの紙	396	154	10.0	なし	なし	なし	4.8	4.9	0.8
比較例 4	PMIA短繊維 PMIAパルプの紙	394	156	2.1	なし	やや ふくれ 発生	ふくれ 発生	4.0	3.5	30.2
比較例 5	Nomex 紙 (410, 3mil)	391	151	1.5	なし	やや ふくれ 発生	ふくれ 発生	4.2	3.8	29.6
比較例 6	カプトンフィルム (100H, 1mil)	393	154	8.3	なし	なし	なし	4.6	4.6	31.5

PPTA: ポリパラフェニレンテレフタルアミド
PMIA: ポリメタフェニレンイソフタルアミド